

**PAT-NO:** JP02003034527A

**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 2003034527 A

**TITLE:** THICK FILM OF TAPE-LIKE OXIDE SUPERCONDUCTOR AND METHOD FOR MANUFACTURING IT

**PUBN-DATE:** February 7, 2003

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
HONJO, AKISATO	N/A
FUJI, HIROSHI	N/A
NAKAMURA, YUTCHI	N/A
IZUMI, TERUO	N/A
SHIOBARA, TORU	N/A

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
INTERNATL SUPERCONDUCTIVITY TECHNOLOGY CENTER	N/A
SHOWA ELECTRIC WIRE & CABLE CO LTD	N/A
FUJIKURA LTD	N/A
RAILWAY TECHNICAL RES INST	N/A

**APPL-NO:** JP2002089186

**APPL-DATE:** March 27, 2002

**PRIORITY-DATA:** 2001145600 (May 15, 2001)

**INT-CL (IPC):** C01G001/00 , C01G003/00 , H01B012/06 , H01B013/00 , H01L039/24

**ABSTRACT:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a thick film of tape-like oxide superconductor by a MOD(metal organic deposition) method using TFA(trifluoroacetate).

**SOLUTION:** A mixed solution of TFA salts, which contains a prescribed molecular ratio of metal elements composing a RE-base oxide superconductor, is applied onto an IBAD composite substrate, calcine-processed to obtain a precursor, and the precursor is heated for crystallization to give a thick film of tape-like oxide superconductor. Several layers of the precursor are formed on the substrate, and by performing the calcination processing for except at least the most outer layer of the precursor within the temperature range of 250 to 350°C, and the steam partial pressure of an inducing gas in crystallization heat treatment atmosphere before crystallization of the

most outer layer of the precursor within the range of 0.5 to 3.2 vol.% in order to easily obtain the thick film of a tape-like oxide superconductor.

COPYRIGHT: (C)2003JPO

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1]In oxides superconductors which performed crystallization heat treatment to an oxide superconductivity precursor which applied on a substrate a mixed solution of metal organic acid salt which contains each metallic element which constitutes oxides superconductors by a predetermined mole ratio, and performed temporary-quenching heat treatment, Thick film tape shape oxides superconductors, wherein critical current density [ in / at 0.5 micrometers or more / in thickness of oxides superconductors after crystallization heat treatment / 77K ] has 0.7 MA/cm<sup>2</sup>.

[Claim 2]The thick film tape shape oxides superconductors according to claim 1 to which an oxide superconductivity precursor is characterized by particle diameter of a crystallized oxide which exists in the film, and fluoride being 0.3 micrometer or less.

[Claim 3]The thick film tape shape oxides superconductors according to claim 1 or 2, wherein a two or more layers oxide superconductivity precursor is formed on a substrate.

[Claim 4]The thick film tape shape oxides superconductors according to claim 3, wherein, as for temporary-quenching heat treatment, temporary-quenching heat treatment temperature except an oxide superconductivity precursor of the outermost layer is performed at less than 400 \*\* at least.

[Claim 5]The thick film tape shape oxides superconductors according to claim 4, wherein temporary-quenching heat treatment temperature is 250-350 \*\*.

[Claim 6]Thick film tape shape oxides superconductors of claim 1 thru/or 5 given in any 1 paragraph for which crystallization heat treatment is characterized by performing a steam partial pressure in atmosphere not more than 4.0vol%.

[Claim 7]Thick film tape shape oxides superconductors given in claim 6 paragraph, wherein a steam partial pressure is 0.5 - 3.2vol% of a range.

[Claim 8]Thick film tape shape oxides superconductors of claim 3 thru/or 7 characterized by performing crystallization heat treatment before crystallization attainment of an oxide superconductivity precursor of the outermost layer in atmosphere whose steam partial pressure is 0.5 - 3.2vol% at least given in any 1 paragraph.

[Claim 9]Thick film tape shape oxides superconductors of claim 3 thru/or 8, wherein crystallization heat treatment after crystallization attainment of an oxide superconductivity precursor of the outermost layer is below a steam partial pressure before crystallization attainment and is performed given in any 1 paragraph.

[Claim 10]Thick film tape shape oxides superconductors of claim 1 thru/or 9, wherein crystallization heat treatment is performed in atmosphere which introduced mixed gas which consists of gas and oxygen which do not react to a steam and oxides

superconductors given in any 1 paragraph.

[Claim 11] Oxides superconductors are  $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$  (RE shows here at least one or more sorts of elements chosen from Y, Nd, Sm, Gd, Eu, Yb, Pr, or Ho.) below the same. from -- thick film tape shape oxides superconductors of becoming claim 1 thru/or 10 given in any 1 paragraph.

[Claim 12] Thick film tape shape oxides superconductors of claim 1 thru/or 11, wherein metal organic acid salt consists of any one or more sorts of trifluoroacetate, an octylic acid salt, naphthenate, or acetate given in any 1 paragraph.

[Claim 13] Thick film tape shape oxides superconductors of claim 1 thru/or 12, wherein metal organic acid salt contains trifluoroacetate at least given in any 1 paragraph.

[Claim 14] After applying on a substrate a mixed solution of metal organic acid salt which contains each metallic element which constitutes oxides superconductors which consist of  $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$  by a predetermined mole ratio, In a method of forming an oxide superconductivity precursor, crystallizing said oxide superconductivity precursor by subsequently performing crystallization heat treatment, and manufacturing oxides superconductors by performing temporary-quenching heat treatment, While forming a two or more layers oxide superconductivity precursor on said substrate, temporary-quenching heat treatment temperature except an oxide superconductivity precursor of the outermost layer is performed at less than 400 °C at least among said temporary-quenching heat treatments, And a manufacturing method of thick film tape shape oxides superconductors making a steam partial pressure of introductory gas in said crystallization-heat-treatment atmosphere less than 4.0vol%, and performing it.

[Claim 15] A manufacturing method of the thick film tape shape oxides superconductors according to claim 14 being a range whose temporary-quenching heat treatment temperature is 250-350 °C, and being the ranges whose steam partial pressure of introductory gas in crystallization-heat-treatment atmosphere is 0.5 - 3.2vol%.

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to thick film tape shape oxides superconductors which are built over oxides superconductors and a manufacturing method for the same, especially are suitable for wire rod-ization applicable to a superconductivity magnet, a superconductivity cable, electric power machinery, etc., and a manufacturing method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the critical temperature ( $T_c$ ) exceeds liquid nitrogen temperature, the application to a superconductivity magnet, a superconductivity cable, electric power machinery, etc. is expected from oxides superconductors. Various researches are advanced wholeheartedly.

[0003] In order to apply an oxide super- $T_c$  object to the above-mentioned field, critical current density ( $J_c$ ) is high, and needs to manufacture a long wire rod, and on the other hand, in order to obtain a long tape, it is necessary to form an oxide super- $T_c$  object on a metal tape from intensity and a flexible viewpoint

[0004] Since superconducting property changes with those crystallographic directions,

oxides superconductors need to raise in-plane orientation nature, and, for the purpose, need to form oxides superconductors on the substrate of tape shape. In this case, in order to raise critical current density, it is necessary to carry out orientation of the c axis of oxides superconductors at right angles to the plate surface of a substrate, and to carry out the in-plane orientation of that a-axis (or b-axis) almost in parallel with a current direction, and to hold the quantum unity of a superconducting state good.

[0005] (RE system oxides superconductors (RE shows here at least one or more sorts of elements chosen from Y, Nd, Sm, Gd, Eu, Yb, Pr, or Ho.), i.e.,  $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ , of tape shape) below the same. a system -- the MOD method is known as a manufacturing method of oxides superconductors.

[0006] This MOD method (Metal Organic Deposition Processes: the organic-acid-salt depositing method), It is the method of forming a thin film on a substrate by carrying out the pyrolysis of the metal organic acid salt, and heating and carrying out the pyrolysis of this, after applying on a substrate the solution which dissolved the organic compound of the metallic component uniformly.

High  $J_c$  is obtained in a gassy process, and also by low cost, since high speed film formation is possible, it has an advantage suitable for manufacture of the oxide-superconducting-wires material of long tape shape.

[0007] In the MOD method, if the pyrolysis of the metal organic acid salt which is a starting material is carried out, carbonate of alkaline-earth metals (Ba etc.) will usually be generated, but not less than 800 °C high temperature heat treatment is needed for formation of the oxides superconductors by the solid phase reaction which goes via this carbonate. Therefore, organic acid salt (for example, a TFA salt: trifluoroacetate) containing fluoride is used as a starting material, and the method of forming RE (123) superconductor (it is [RE:Ba:Cu=1:2:3 and the following ] the same.) by heat treatment in a steam atmosphere and control of a steam partial pressure is performed energetically in recent years.

[0008] The method of using this TFA salt as a starting material does not produce a nucleation in a solution, but can be done [growing RE (123) superconductor epitaxially from a substrate by the reaction of a steam and the amorphous precursor containing fluoride, or ].

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, when manufacturing the oxides superconductors of tape shape by the MOD method, for utilization, thick-film-izing for raising a critical current value ( $I_c$ ) is indispensable. In order to attain a TFA salt by the MOD method which uses this thick film-ization as a starting material, it is possible to make high viscosity of the raw material solution containing a TFA salt, and to thicken a coating film, but, If the thickness applied at once becomes thick, when the quantity of HF which carries out decomposition generation at the time of temporary quenching, and  $CO_2$  gas increases, the phenomenon in which a coating film disperses arises and the tape shape oxides superconductors of a thick film cannot be manufactured as a result.

[0010] Although it is possible to repeat the process of spreading and temporary quenching and to thicken a coating film, it becomes difficult to make crystallization heat treatment generate the superconductivity crystal excellent in in-plane orientation nature on a substrate in this case. It is thought that it is because the nucleation used as the core of

crystal growth produces this reason into portions other than a substrate face.

[0011]By having been made in order that this invention might solve the above problem, and controlling the temporary-quenching heat treatment temperature at the time of heat treatment of the oxide superconductivity precursor formed on the substrate, and/or the steam partial pressure of the introductory gas in crystallization-heat-treatment atmosphere, It sets it as the purpose to provide tape shape oxides superconductors of the thick film which has the tropism of your kind consideration, and a high  $J_c$  value, and a manufacturing method for the same.

[0012]The crystallization heat treatment of one layer or the temporary-quenching coating film of multilayer structure can attain thick film-ization of these oxides superconductors.

[0013]

[Means for Solving the Problem]In order to attain the above purpose, an invention concerning this application claim 1, i.e., thick film tape shape oxides superconductors. In oxides superconductors which performed crystallization heat treatment to an oxide superconductivity precursor which applied on a substrate a mixed solution of metal organic acid salt which contains each metallic element which constitutes oxides superconductors by a predetermined mole ratio, and performed temporary-quenching heat treatment, It is made for critical current density [ in / at 0.5 micrometers or more / in thickness of oxides superconductors after crystallization heat treatment / 77K ] to have  $0.7 \text{ MA/cm}^2$ .

[0014]As for the above-mentioned oxide superconductivity precursor, it is preferred from a point of crystal growth to control so that particle diameter of a crystallized oxide which exists in the film, and fluoride is 0.3 micrometer or less.

[0015]Thick film-ization can be more easily attained by forming the two or more layers above-mentioned oxide superconductivity precursor on a substrate.

[0016]It is preferred that temporary-quenching heat treatment temperature except an oxide superconductivity precursor of the outermost layer performs the above-mentioned temporary-quenching heat treatment at less than 400 \*\* at least, and it is preferred especially that it is a range whose temporary-quenching heat treatment temperature is 250-350 \*\*.

[0017]As for crystallization heat treatment, it is preferred that a steam partial pressure carries out in atmosphere not more than 4.0vol%, and it is preferred that it is in a range (range whose steam partial pressure is 1.0 - 3.2vol% still more preferably) whose steam partial pressure is 0.5 - 3.2vol% especially. In this case, it is 0.5 - 3.2vol% of a range (still more preferably) at least about a steam partial pressure in crystallization-heat-treatment atmosphere before crystallization attainment of an oxide superconductivity precursor of the outermost layer. A result of having excelled more for carrying out in the range whose steam partial pressure is 1.0 - 3.2vol%, and being below a steam partial pressure before crystallization attainment, and performing crystallization heat treatment after crystallization attainment of an oxide superconductivity precursor of the outermost layer is obtained.

[0018]The above crystallization heat treatment is performed in atmosphere which introduced mixed gas which consists of gas and oxygen which do not react to a steam and oxides superconductors.

[0019]Although oxides superconductors are formed considering a mixed solution of

metal organic acid salt as a starting material, as for this metal organic acid salt, it is preferred to consist of any one or more sorts of trifluoroacetate, an octylic acid salt, naphthenate, or acetate, and it is more preferred that trifluoroacetate is included especially at least.

[0020]After oxides superconductors described above apply on a substrate a mixed solution of metal organic acid salt which contains each metallic element which constitutes an invention concerning this application claim 14, i.e., oxides superconductors which consist of  $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ , by a predetermined mole ratio, In a method of forming an oxide superconductivity precursor, crystallizing an oxide superconductivity precursor by subsequently performing crystallization heat treatment, and manufacturing oxides superconductors by performing temporary-quenching heat treatment, While forming a two or more layers oxide superconductivity precursor on a substrate, temporary-quenching heat treatment temperature except an oxide superconductivity precursor of the outermost layer is performed at less than 400 °C at least among temporary-quenching heat treatments, And it can manufacture by making a steam partial pressure of introductory gas in crystallization-heat-treatment atmosphere less than 4.0vol%, and performing it.

[0021]In this case, it is preferred that it is a range whose temporary-quenching heat treatment temperature is 250-350 °C, and is a range whose steam partial pressure of introductory gas in crystallization-heat-treatment atmosphere is 0.5 - 3.2vol%, and it is preferred especially that it is a range whose steam partial pressure is 1.0 - 3.2vol%.

[0022]

[Embodiment of the Invention]As a substrate used in this invention, either a monocrystal substrate or a polycrystal substrate can be used.

[0023]As a monocrystal substrate, a  $LaAlO_3$  (100) monocrystal substrate. (It is hereafter called a LAO monocrystal substrate.) etc. -- it can use and, on the other hand, the composite board using the stacking tendency Ni-group board and the IBAD method (Ion Beam Assisted Deposition) as a polycrystal substrate etc. can be used.

[0024]A stacking tendency Ni-group board is that to which for [ of the cold-worked Ni-group board ] your kind consideration was heat-treated and carried out in the vacuum, It is developed in U.S. Oak Ridge National Laboratory, and is called RABiTS (trademark: rolling-assisted biaxially textured-substrates). By making cerium deposit by EB evaporation in a hot inert gas atmosphere on this stacking tendency Ni-group board, and making a steam exist during this deposition, The thin film of the epitaxial layer of  $CeO_2$  can be provided and what formed the thick film of YSZ (yttrium-stabilized zirconia) under elevated-temperature decompression by sputtering process on it further can be used as a substrate. This  $CeO_2$  layer and a YSZ layer have a function as a buffer layer, inhibit a reaction with a superconductivity layer, prevent the fall of superconducting property, and they are arranged in order to maintain compatibility with a superconductivity layer. What provided the thin film of  $CeO_2$  outstanding by crystallographic compatibility with a  $Y_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$  superconductor (henceforth YBCO) on the above-mentioned YSZ layer can be used as a substrate.

[0025]The composite board (henceforth an IBAD composite board) using the IBAD method, Irradiating with ion from an oblique direction to this nickel system board on the tape shape nickel system board (Hastelloy etc.) of high intensity by nonmagnetic. It is what provided the interlayers ( $CeO_2$  and  $Y_2O_3$ , YSZ, etc.) who inhibit a reaction with the

element which has the tropism of your kind consideration which was made to deposit the particles generated from the target and was formed, and constitutes a superconductor, What made the above-mentioned interlayer two-layer structure ( $Y_2[YSZ, Zr_2R_{X2}O_7/CeO_2, \text{ or } ]O_3 \text{ etc.: } Rx) Y, Nd, Sm, Gd, Ei, Yb, Ho, Tm, Dy, Ce, La, \text{ or } Er$  is shown. It suits well (JP,4-329867,A, JP,4-331795,A, application for patent No. 333843 [2000 to ]).

[0026]In the invention in this application, while forming a two or more layers oxide superconductivity precursor on a substrate, enable formation of a thick film by performing temporary-quenching heat treatment temperature except the oxide superconductivity precursor of the outermost layer at less than 400 °C at least among temporary-quenching heat treatments, for example, but. When this crystallizes the temporary-quenching film of a three-tiered structure and forms oxides superconductors, for example, It means performing preferably less than 400 °C of temporary-quenching heat treatment temperature of 1 and a two-layer eye in a 250-350 °C temperature requirement, and it is satisfactory even if the temporary-quenching heat treatment temperature of the 3rd layer exceeds 400 °C of at least less than 400 °C.

[0027]In the invention in this application, although the steam partial pressure of the introductory gas in crystallization-heat-treatment atmosphere is made less than 4.0vol% and performed for example, in addition to two or more layer formation of a precursor, thick film-ization is attained also by crystallization of the temporary-quenching film of one layer using a hyperviscous solution in this case.

[0028]In the invention in this application, while forming a two or more layers oxide superconductivity precursor on a substrate, are a thing under crystallization heat treatment which makes the steam partial pressure of the introductory gas in the crystallization-heat-treatment atmosphere before crystallization attainment of the oxide superconductivity precursor of the outermost layer less than 4.0vol%, and performs it at least, but, for example. When this crystallizes the temporary-quenching film of a three-tiered structure and forms oxides superconductors, for example, the steam partial pressure of the introductory gas under crystallization heat treatment of 1 and a two-layer eye until crystallization of the 3rd layer is started -- less than 4.0vol% -- desirable -- 0.5 - 3.2vol% of the range (still more preferably) it meaning 1.0 - 3.2vol% of the range, and carrying out by coming out, and the introductory gas in crystallization-heat-treatment atmosphere, The mixed gas which consists of the gas and oxygen which do not react to a steam and oxides superconductors is used, and the steam partial pressure of the introductory gas in crystallization-heat-treatment atmosphere can also raise fixed inclination Shimo or a stage target, if the above conditions are satisfied.

[0029]As for especially after the end of crystallization, although it is preferred to be carried out by being below the steam partial pressure before crystallization attainment as for the crystallization heat treatment after crystallization attainment of the oxide superconductivity precursor of the outermost layer, in order to control degradation of the characteristic by the reaction of a steam and a superconductor, it is preferred to introduce a dry gas.

[0030]

[Example]As example 1 substrate, the LAO monocrystal substrate (10 mm in length, 10 mm in width, and 0.5 mm in thickness) was used.

[0031]On this substrate, each metal TFA salt was dissolved in methanol so that the mole



ratio of Y:Ba:Cu might be set to 1:2:3, solution concentration was adjusted [ 1. ] in 0.25 mol /by Y conversion, and the raw material solution was created.

[0032]This raw material solution was applied with the spin coat method on the substrate, and the coating film was formed. Thus, furnace cooling is carried out after heating to 300 \*\* with a low heating rate to the coating film on the obtained substrate under the oxygen environment having contained the steam. Subsequently, after applying the raw material solution further by the again same method as the above and forming a coating film, it heated to 400 \*\* with the low heating rate under the oxygen environment having contained the steam, subsequently furnace cooling was carried out, and the Y-Ba-Cu precursor was obtained.

[0033]In the crystallization heat treatment following this temporary-quenching heat treatment, The above-mentioned precursor film was heated with the heating rate of 25 \*\* / min under the hypoxia atmosphere of  $10^{-3}$  atm having contained the steam, substrate temperature was maintained at 750 \*\*, and furnace cooling was carried out. after changing the furnace atmosphere subsequently to a dry gas and holding for 10 minutes after crystallization heat treatment.

[0034]In the above case, the steam was introduced in the furnace by carrying out bubbling of the inside of the flask into which 30 \*\* deionized water went introductory gas. The thickness of the superconductor obtained by one spreading is about 0.2 micrometer.

[0035]On the film produced by making it above, silver was vapor-deposited, the electrode was formed, heat treatment was performed at 450 \*\* in oxygen environment for 1 hour, and the superconductivity film was formed.

[0036]As for this superconductivity film, it was checked as a result of the X diffraction that YBCO is the main ingredients.

[0037]About this superconductivity film, Tc was measured by the direct-current 4 terminal method. With the YBCO (102) pole figure, c axis and an a-axis oriented rate were measured. The measurement result of Tc at the time of using a LAO monocrystal substrate, c axis, and an a-axis oriented rate is shown in Table 1.

[0038]

[Table 1]

	実施例 1	比較例 1	
基板	L A O 単結晶基板		
塗布回数 ( 回 )	2	1	2
膜厚 ( $\mu$ m )	0. 4	0. 2	0. 4
仮焼温度 ( 1 回目 : $^{\circ}$ C )	3 0 0	4 0 0	4 0 0
仮焼温度 ( 2 回目 : $^{\circ}$ C )	4 0 0	—	4 0 0
c 軸配向率 ( % )	8 0	9 5	5 0
a 軸配向率 ( % )	2 0	5	5 0
T c ( K )	9 2	9 2	8 6

[0039]The raw material solution was applied on the substrate using the LAO monocrystal substrate by the same method as comparative example 1 Example 1, and the coating film was formed. Thus, after heating to 400 \*\* with a low heating rate to the coating film on

the obtained substrate under the oxygen environment having contained the steam, furnace cooling was carried out and the Y-Ba-Cu precursor was obtained (number of times 1 of spreading). After heating to 400 °C with a low heating rate under the oxygen environment which contained the steam after applying the raw material solution by the same method as the above and forming a coating film on this temporary-quenching film separately again, furnace cooling was carried out and the Y-Ba-Cu precursor was obtained (number of times 2 of spreading). To two kinds of these Y-Ba-Cu precursors, henceforth, by the same method as Example 1, the superconductor was formed on the LAO monocrystal substrate.

[0040]As for this superconductivity film, it was checked as a result of the X diffraction that YBCO is the main ingredients in each case.

[0041]About this superconductivity film, Tc, c axis, and an a-axis oriented rate were measured like Example 1. The result was simultaneously shown in Table 1.

[0042]The IBAD composite board which consists of Hastelloy / YSZ/CeO<sub>2</sub> was used as example 2 substrate. Have this composite board and about 10-nm average crystal grain 10 mm in length, and 10 mm in width. On the 0.1-mm-thick Hastelloy tape, the IBAD method was used, the 1st interlayer of YSZ was formed in thickness of 1 micrometer under the room temperature, sputtering process was used on this, and the 2nd interlayer of CeO<sub>2</sub> was formed in 0.5 micrometer in thickness, and was created.

[0043]By the same method as Example 1, the superconductor was formed on the composite board except having used this composite board. As for this superconductivity film, it was checked as a result of the X diffraction that YBCO is the main ingredients.

[0044]About this superconductivity film, Tc, c axis, and an a-axis oriented rate were measured like Example 1. A result is shown in Table 2.

[0045]

[Table 2]

	実施例 2	比較例 2	
基板	I B A D 複合基板		
塗布回数 (回)	2	1	2
膜厚 (μm)	0.4	0.2	0.4
仮焼温度 (1 回目:℃)	300	400	400
仮焼温度 (2 回目:℃)	400	—	400
c 軸配向率 (%)	74	90	40
a 軸配向率 (%)	26	10	60
T <sub>c</sub> (K)	92	92	84

[0046]Two kinds of superconductors were formed on the IBAD composite board by the same method as the comparative example 1 except having used the IBAD composite board which consists of Hastelloy / YSZ/CeO<sub>2</sub> of Example 2 as comparative example 2 substrate. As for this superconductivity film, it was checked as a result of the X diffraction that YBCO is the main ingredients.

[0047]About this superconductivity film, Tc, c axis, and an a-axis oriented rate were measured like Example 1. The result was shown in Table 2.

[0048]So that clearly from the result of the above Examples 1 and 2 and the comparative

examples 1 and 2, Even when which substrate is used as compared with the case where the case where temporary-quenching heat treatment of the 1st layer is performed at 300 \*\* is performed at 400 \*\* when a temporary-quenching film is formed in two-layer, while Tc improves, it is admitted that the c-axis oriented rate is improving remarkably. Although a c-axis oriented rate falls as compared with the case where these values form a temporary-quenching film in one layer, it is shown that Tc is in an equivalent level.

[0049]When a temporary-quenching film is formed in one layer or two-layer and temporary-quenching heat treatment is performed at 400 \*\*, while Tc falls [ a two-layer temporary-quenching film ] from 92K to 84-86K to the temporary-quenching film of one layer, a c-axis oriented rate also falls remarkably.

[0050]It is thought that this cause is because the epitaxial growth from a substrate is barred by generation of the 1st layer and the impurity layer of the interface of the two-layer eye at the time of crystallization heat treatment. As a factor of generation of this impurity layer, when temporary-quenching heat treatment temperature is high, crystallization in an amorphous precursor film advances, that crystal grain reacts to the 1st layer and the temporary-quenching film of a two-layer eye preferentially at the time of crystallization heat treatment, and it is thought that it becomes easy to generate an impurity.

[0051]When temporary-quenching heat treatment of the 1st layer is made low and a temporary-quenching film is formed in two-layer from the result of the above Examples 1 and 2, most differences are not observed in Tc and a c-axis oriented rate between the cases where the case where a single crystal is used, and an IBAD composite board are used as a substrate. Furthermore, most differences by Tc at the time of forming a temporary-quenching film in one layer and the substrate of a c-axis oriented rate are not accepted from the result of the comparative examples 1 and 2.

[0052]Changed the steam partial pressure (1.05vol%) and crystallization-heat-treatment time of introductory gas in example 3 crystallization-heat-treatment atmosphere, and also. Temporary quenching was carried out at 300 \*\* by the same method as Example 1, temporary quenching was carried out at 400 more \*\*, on the LAO monocrystal substrate, the temporary-quenching film was formed in one layer or two-layer, subsequently crystallization heat treatment was performed, and the superconductivity film was formed. The example which carried out temporary quenching to four layers at 300 \*\*, and carried out temporary quenching of the 5th layer at 400 \*\* was also shown simultaneously. As for this superconductivity film, it was checked as a result of the X diffraction that YBCO is the main ingredients.

[0053]Jc value and Ic value (voltage standard 1 microvolt/cm) of this superconductivity film were measured by the direct-current 4 terminal method. It asked for the integrated intensity and half breadth of the peak corresponding to a YBCO (005) side according to the X diffraction (rocking curve). A result is shown in Table 3.

[0054]

[Table 3]

基板	実施例 3				比較例 3			
	LAO 単結晶基板							
水蒸気分圧 (vol%)	1.05	1.05	1.05	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
熱処理時間 (min)	60	180	300	60	60	120	120	120
塗布回数 (回)	1	2	5	1	2	5	5	5
膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	0.2	0.4	1.0	0.2	0.4	1.0	0.4	1.0
Jc (MA/cm <sup>2</sup> )	4	3	2	3.7	1.3	0.4	0.4	0.4
Ic (A)	80	120	200	74	52	40	40	40
ピーク積分強度	11448	18258	32628	9714	11574	15238	15238	15238
半値幅 (deg.)	0.33	0.57	0.62	0.38	0.71	0.95	0.95	0.95

(Jc : 77K)

[0055] Changed the steam partial pressure (4.2vol%) and heat treating time of introductory gas in comparative example 3 crystallization-heat-treatment atmosphere, and also. Temporary quenching was carried out at 300 \*\* by the same method as Example 1, temporary quenching was carried out at 400 more \*\*, on the LAO monocrystal substrate, the temporary-quenching film was formed in one layer, two-layer, or five layers, subsequently crystallization heat treatment was performed, and the superconductivity film was formed. As for this superconductivity film, it was checked as a result of the X diffraction that YBCO is the main ingredients.

[0056] Jc value, Ic value, peak integrated intensity, and half breadth of this superconductivity film were measured like Example 3. The result was shown in Table 3.

[0057] When forming a temporary-quenching film in one layer and changing a steam partial pressure to 1.05vol% or 4.2vol% so that clearly from the result of the above Example 3 and the comparative example 3, the difference is small although some Jc values and Ic values change.

[0058] A temporary-quenching film is formed in two-layer, and when a steam partial pressure is reduced with 1.05vol% and crystallization heat treatment is performed, as compared with the case where a temporary-quenching film is formed in one layer, Ic value of that to which some Jc values fall increases about 1.5 times.

[0059] On the other hand, when a temporary-quenching film is formed in two-layer and crystallization heat treatment is performed for a steam partial pressure at 4.2vol%, as compared with the case where a temporary-quenching film is formed in one layer, Jc value falls remarkably, and also the result to which Ic value also falls is shown.

Decline in the c-axis oriented rate of YBCO was checked from the rocking curve in this case.

[0060] Since the crystal growth speed of a YBCO film will become large if the steam partial pressure at the time of crystallization heat treatment increases, the above result is considered to be because for crystallinity and a c-axis oriented rate to fall.

[0061] A thick film is formed by one spreading with the high-concentration raw material solution which adjusted [1.] example 4 solution concentration in 0.63 mol/l. The steam partial pressure (1.05vol%) and heat treating time of introductory gas in crystallization-heat-treatment atmosphere were changed, and also temporary quenching was carried out at 400 \*\* by the same method as Example 1, on the LAO monocrystal substrate, 1 stratification of the temporary-quenching film of a thick film was carried out, subsequently crystallization heat treatment was performed, and the superconductivity film was formed. As for this superconductivity film, it was checked as a result of the X diffraction that YBCO is the main ingredients.

[0062] Jc value, Ic value, peak integrated intensity, and half breadth of this

superconductivity film were measured like Example 3. A result is shown in Table 4.

[0063]

[Table 4]

	実施例 4	比較例 4
基板	LAO 単結晶基板	
水蒸気分圧 (vol%)	1. 05	4. 2
熱処理時間 (min)	180	60
塗布回数 (回)	1	1
膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	0. 5	0. 5
Jc (MA/cm <sup>2</sup> )	2. 4	0. 6
Ic (A)	120	30
ピーク積分強度	20134	9876
半値幅 (deg.)	0. 6	0. 82

(Jc : 77 K)

[0064] A thick film is formed by one spreading with the high-concentration raw material solution which adjusted [1.] comparative example 4 solution concentration in 0.63 mol /, The steam partial pressure (4.2vol%) and heat treating time of introductory gas in crystallization-heat-treatment atmosphere were changed, and also temporary quenching was carried out at 400 \*\* by the same method as Example 1, on the LAO monocrystal substrate, 1 stratification of the temporary-quenching film was carried out, subsequently crystallization heat treatment was performed, and the superconductivity film was formed. As for this superconductivity film, it was checked as a result of the X diffraction that YBCO is the main ingredients.

[0065] Jc value, Ic value, peak integrated intensity, and half breadth of this superconductivity film were measured like Example 3. The result was shown in Table 4.

[0066] Enlarge concentration of a raw material solution and the temporary-quenching film of a thick film (0.5 micrometer) is formed in one layer so that clearly from the result of the above Example 4 and the comparative example 4, When a steam partial pressure is reduced with 1.05vol% and crystallization heat treatment is performed, as compared with the case where a temporary-quenching film is formed in one 0.2-micrometer-thick layer (refer to example 3), Ic value of that to which Jc value falls to about 60% increases about 1.5 times.

[0067] On the other hand, enlarge concentration of a raw material solution, form the temporary-quenching film of a thick film (0.5 micrometer) in one layer, and when crystallization heat treatment is performed at 4.2vol%, a steam partial pressure. As compared with the case where a temporary-quenching film is formed in one 0.2-micrometer-thick layer (refer to comparative example 3), the result which Jc value and Ic value are also large, and falls is shown.

Decline in the c-axis oriented rate of YBCO was checked from the rocking curve in this case.

[0068] If the steam partial pressure at the time of crystallization heat treatment also increases this reason, the crystal growth speed of a YBCO film will become large, and it will think for crystallinity and a c-axis oriented rate to fall.

[0069] The IBAD composite board which replaces with the LAO monocrystal substrate of example 5 Example 3, and consists of Hastelloy / YSZ/CeO<sub>2</sub> of Example 2 was used, and also the temporary-quenching film was formed in one layer or two-layer on this composite board by the same method as Example 3, subsequently crystallization heat

treatment was performed and the superconductivity film was formed. As for this superconductivity film, it was checked as a result of the X diffraction that YBCO is the main ingredients.

[0070]Jc value, Ic value, peak integrated intensity, and half breadth of this superconductivity film were measured like Example 3. A result is shown in Table 5.

[0071]

[Table 5]

	実施例 5		比較例 5	
基板	I B A D 複合基板			
水蒸気分圧 (vol %)	1. 05	1. 05	4. 2	4. 2
熱処理時間 (min)	60	180	60	60
塗布回数 (回)	1	2	1	2
膜厚 (μm)	0. 2	0. 4	0. 2	0. 4
J c (MA / cm <sup>2</sup> )	3	2. 3	2. 4	0. 7
I c (A)	60	90	48	28
ピーク積分強度	8586	13693	6301	7507
半値幅 (deg.)	0. 33	0. 60	0. 45	1. 10

(Jc : 77 K)

[0072]The IBAD composite board which replaces with the LAO monocrystal substrate of comparative example 5 Example 3, and consists of Hastelloy / YSZ/CeO<sub>2</sub> of Example 2 was used, and also the temporary-quenching film was formed in one layer or two-layer on this composite board by the same method as the comparative example 3, subsequently crystallization heat treatment was performed and the superconductivity film was formed. As for this superconductivity film, it was checked as a result of the X diffraction that YBCO is the main ingredients.

[0073]Jc value, Ic value, peak integrated intensity, and half breadth of this superconductivity film were measured like Example 3. The result was shown in Table 5.

[0074]By the same method as Example 4, the IBAD composite board which replaces with the LAO monocrystal substrate of example 6 Example 3, and consists of Hastelloy / YSZ/CeO<sub>2</sub> of Example 2 was used, and also the thick film was formed by one spreading using the high-concentration raw material solution, crystallization heat treatment was performed and the superconductivity film was formed. As for this superconductivity film, it was checked as a result of the X diffraction that YBCO is the main ingredients.

[0075]Jc value, Ic value, peak integrated intensity, and half breadth of this superconductivity film were measured like Example 3. A result is shown in Table 6.

[0076]

[Table 6]

	実施例 6	比較例 6
基板	I B A D 複合基板	
水蒸気分圧 (vol%)	1. 05	4. 2
熱処理時間 (min)	180	60
塗布回数 (回)	1	1
膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	0. 5	0. 5
Jc (MA/cm <sup>2</sup> )	1. 8	0. 5
Ic (A)	90	25
ピーク積分強度	15432	6937
半値幅 (deg.)	0. 65	1. 3

(Jc : 77 K)

[0077]By the same method as the comparative example 4, the IBAD composite board which replaces with the LAO monocrystal substrate of comparative example 6 Example 3, and consists of Hastelloy / YSZ/CeO<sub>2</sub> of Example 2 was used, and also the thick film was formed by one spreading using the high-concentration raw material solution, crystallization heat treatment was performed and the superconductivity film was formed. As for this superconductivity film, it was checked as a result of the X diffraction that YBCO is the main ingredients.

[0078]Jc value, Ic value, peak integrated intensity, and half breadth of this superconductivity film were measured like Example 3. The result was shown in Table 6.

[0079]As compared with Examples 3 and 4 and the comparative examples 3 and 4 for which the result of Examples 5 and 6 and the comparative examples 5 and 6 using the above composite board used the LAO monocrystal substrate, respectively, the result which shows the tendency for that of Jc value and Ic value falling to be the same was obtained.

[0080]

[Effect of the Invention]As stated above, the temporary-quenching heat treatment temperature at the time of heat treatment of the oxide superconductivity precursor formed on the substrate and/or the steam partial pressure of the introductory gas in crystallization-heat-treatment atmosphere are controlled by this invention.

Therefore, the tape shape oxides superconductors of a thick film which have the tropism of your kind consideration and a high Jc value are obtained.

While the crystallization heat treatment of one layer or the temporary-quenching coating film of multilayer structure can attain thick film-ization of these oxides superconductors, In order to form a superconductivity layer by the MOD method which is a gassy process, it is suitable for a long wire rod, and the manufacturing cost can be reduced remarkably and it is suitable for the application to a superconductivity magnet or a superconductivity cable.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-34527

(P2003-34527A)

(43) 公開日 平成15年2月7日(2003.2.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup> C 0 1 G 1/00 3/00 H 0 1 B 12/06 13/00 H 0 1 L 39/24	識別記号 Z A A 5 6 5	F I C 0 1 G 1/00 3/00 H 0 1 B 12/06 13/00 H 0 1 L 39/24 審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 9 頁)	テ-ロ-ド*(参考) S 4 G 0 4 7 Z A A 4 M 1 1 3 5 G 3 2 1 5 6 5 D B
(21) 出願番号 (22) 出願日 (31) 優先権主張番号 (32) 優先日 (33) 優先権主張国	特願2002-89186(P2002-89186) 平成14年3月27日(2002.3.27) 特願2001-145600(P2001-145600) 平成13年5月15日(2001.5.15) 日本(J P)	(71) 出願人 (71) 出願人 (71) 出願人 (74) 代理人	391004481 財団法人国際超電導産業技術研究センター 東京都港区新橋5丁目34番3号 栄進開発ビル6階 000002255 昭和電線電機株式会社 神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号 000005186 株式会社フジクラ 東京都江東区木場1丁目5番1号 100077584 弁理士 守谷 一雄
最終頁に続			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 厚膜テープ状酸化物超電導体及びその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 TFAを用いたMOD法により厚膜のテープ状酸化物超電導体を提供する。

【解決手段】 RE系酸化物超電導体を構成する各金属元素を所定のモル比で含むTFA塩の混合溶液をI B A D複合基板上に塗布し、仮焼熱処理を施した前駆体に結晶化熱処理を施した酸化物超電導体において、基板上に前駆体を複数層形成するとともに、仮焼熱処理のうち少なくとも最外層の前駆体を除く仮焼熱処理温度を250〜350℃の範囲内で、かつ結晶化熱処理中の少なくとも最外層の前駆体の結晶化到達前の結晶化熱処理雰囲気中の導入ガスの水蒸気分圧を0.5〜3.2vol%の範囲内で行うことにより厚膜のテープ状酸化物超電導体を容易に得ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に、酸化物超電導体を構成する各金属元素を所定のモル比で含む金属有機酸塩の混合溶液を塗布し、仮焼熱処理を施した酸化物超電導前駆体に結晶化熱処理を施した酸化物超電導体において、結晶化熱処理後の酸化物超電導体の厚さが $0.5\mu\text{m}$ 以上で、 $77\text{K}$ における臨界電流密度が $0.7\text{MA}/\text{cm}^2$ を有することを特徴とする厚膜テープ状酸化物超電導体。

【請求項2】酸化物超電導前駆体は、その膜中に存在する結晶化した酸化物及びフッ化物の粒径が $0.3\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の厚膜テープ状酸化物超電導体。

【請求項3】酸化物超電導前駆体は、基板上に複数層形成されていることを特徴とする請求項1又は2記載の厚膜テープ状酸化物超電導体。

【請求項4】仮焼熱処理は、少なくとも最外層の酸化物超電導前駆体を除く仮焼熱処理温度が $400^\circ\text{C}$ 未満で行われることを特徴とする請求項3記載の厚膜テープ状酸化物超電導体。

【請求項5】仮焼熱処理温度は、 $250\sim 350^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項4記載の厚膜テープ状酸化物超電導体。

【請求項6】結晶化熱処理は、水蒸気分圧が $4.0\text{vol}\%$ 以下の雰囲気中で行われることを特徴とする請求項1乃至5いずれか1項記載の厚膜テープ状酸化物超電導体。

【請求項7】水蒸気分圧は、 $0.5\sim 3.2\text{vol}\%$ の範囲であることを特徴とする請求項6記載の厚膜テープ状酸化物超電導体。

【請求項8】少なくとも最外層の酸化物超電導前駆体の結晶化到達前の結晶化熱処理は、水蒸気分圧が $0.5\sim 3.2\text{vol}\%$ の雰囲気中で行われることを特徴とする請求項3乃至7いずれか1項記載の厚膜テープ状酸化物超電導体。

【請求項9】最外層の酸化物超電導前駆体の結晶化到達後の結晶化熱処理は、結晶化到達前の水蒸気分圧以下で行われることを特徴とする請求項3乃至8いずれか1項記載の厚膜テープ状酸化物超電導体。

【請求項10】結晶化熱処理は、水素気、酸化物超電導体と反応しないガス及び酸素を含有する混合ガスを導入した雰囲気中で行われることを特徴とする請求項1乃至9いずれか1項記載の厚膜テープ状酸化物超電導体。

【請求項11】酸化物超電導体は、 $\text{RE}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ （ここでREは、Y、Nd、Sm、Gd、Eu、Yb、Pr又はHoから選択された少なくとも1種以上の元素を示す。以下同じ。）からなることを特徴とする請求項1乃至10いずれか1項記載の厚膜テープ状酸化物超電導体。

【請求項12】金属有機酸塩は、トリフルオロ酢酸塩、オクテリル酸塩、ナフテン酸塩又は酢酸塩のいずれか一種

以上からなることを特徴とする請求項1乃至11いずれか1項記載の厚膜テープ状酸化物超電導体。

【請求項13】金属有機酸塩は、少なくともトリフルオロ酢酸塩を含むことを特徴とする請求項1乃至12いずれか1項記載の厚膜テープ状酸化物超電導体。

【請求項14】 $\text{RE}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ からなる酸化物超電導体を構成する各金属元素を所定のモル比で含む金属有機酸塩の混合溶液を基板上に塗布した後、仮焼熱処理を施すことにより酸化物超電導前駆体を形成し、

10 次いで結晶化熱処理を施すことにより前記酸化物超電導前駆体を結晶化させて酸化物超電導体を製造する方法において、前記基板上に酸化物超電導前駆体を複数層形成するとともに、前記仮焼熱処理のうち少なくとも最外層の酸化物超電導前駆体を除く仮焼熱処理温度を $400^\circ\text{C}$ 未満で行い、かつ前記結晶化熱処理雰囲気中の導入ガスの水蒸気分圧を $4.0\text{vol}\%$ 以下にして行うことを特徴とする厚膜テープ状酸化物超電導体の製造方法。

【請求項15】仮焼熱処理温度が $250\sim 350^\circ\text{C}$ の範囲で、かつ結晶化熱処理雰囲気中の導入ガスの水蒸気分圧が $0.5\sim 3.2\text{vol}\%$ の範囲であることを特徴とする請求項14記載の厚膜テープ状酸化物超電導体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は酸化物超電導体及びその製造方法に係り、特に超電導マグネット、超電導ケーブル、電力機器等に適用可能な線材化に適する厚膜テープ状酸化物超電導体及びその製造方法に関する。

## 【0002】

30 【従来の技術】酸化物超電導体は、その臨界温度（ $T_c$ ）が液体窒素温度を超えることから超電導マグネット、超電導ケーブル及び電力機器等への応用が期待されており、種々の研究が鋭意進められている。

【0003】酸化物超電導体上記の分野に適用するためには、臨界電流密度（ $J_c$ ）が高く、かつ長尺の線材を製造する必要がある。一方、長尺テープを得るためには、強度及び可撓性の観点から金属テープ上に酸化物超電導体を形成する必要がある。

40 【0004】また酸化物超電導体はその結晶学的方向により超電導特性が変化することから、面内配向性を向上させることが必要であり、このために酸化物超電導体をテープ状の基板上に形成する必要がある。この場合、臨界電流密度を向上させるため、酸化物超電導体のc軸を基板の板面に垂直に配向させ、かつそのa軸（又はb軸）を（ほぼ電流方向に平行に面内配向させて、超電導状態の量子的結合性を良好に保持する必要がある。

【0005】テープ状のRE系酸化物超電導体、即ち、 $\text{RE}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ （ここでREは、Y、Nd、Sm、Gd、Eu、Yb、Pr又はHoから選択された少なくとも1種以上の元素を示す。以下同じ。）系

酸化物超電導体の製造方法として、MOD法が知られている。

【0006】このMOD法(Metal Organic Deposition Processes:有機酸塩堆積法)は、金属有機酸塩を熱分解させるもので、金属成分の有機化合物を均一に溶解した溶液を基板上に塗布した後、これを加熱して熱分解させることにより基板上に薄膜を形成する方法であり、非真空プロセスで高いJ<sub>c</sub>が得られる他、低コストで高速成膜が可能であるため長尺のテープ状の酸化物超電導線材の製造に適する利点を有する。

【0007】MOD法においては、出発原料である金属有機酸塩を熱分解させると通常アルカリ土類金属(Ba等)の炭酸塩が生成されるが、この炭酸塩を経由する固相反応による酸化物超電導体の形成には800℃以上の高温熱処理を必要とする。そのため、フッ素を含む有機酸塩(例えば、TFA塩:トリフルオロ酢酸塩)を出発原料とし、水蒸気雰囲気中での熱処理及び水蒸気分圧の制御により、RE(123)超電導体(RE:Ba:Cu=1:2:3、以下同じ。)を形成する方法が近年精力的に行われている。

【0008】このTFA塩を出発原料とする方法は、溶液中に核生成を生ぜず、水蒸気とフッ素を含むアモルファス前駆体の反応により基板からRE(123)超電導体をエピタキシャル成長させることができる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、MOD法によりテープ状の酸化物超電導体を製造する場合、実用化のためには臨界電流値(I<sub>c</sub>)を向上させるための厚膜化が必要不可欠である。この厚膜化をTFA塩を出発原料とするMOD法により達成するために、TFA塩を含む原料溶液の粘性を高くして塗布膜を厚くすることが考えられるが、1回で塗布する膜厚が厚くなると仮焼時に分解生成するHF及びCO<sub>2</sub>ガスの量が増加することにより、塗布膜が飛散する現象が生じ、結果として厚膜のテープ状酸化物超電導体を製造することはできない。

【0010】また、塗布及び仮焼の工程を繰り返して塗布膜を厚くすることが考えられるが、この場合には、結晶化熱処理によって基板上に面内配向性に優れた超電導結晶を生成させることが困難となる。この理由は、結晶成長の核となる核生成が基板面以外の部分に生ずることによるものと考えられている。

【0011】本発明は、以上の問題点を解決するためになされたもので、基板上に形成した酸化物超電導前駆体の熱処理時の仮焼熱処理温度及び/又は結晶化熱処理雰囲気中の導入ガスの水蒸気分圧を制御することにより、高配向性かつ高J<sub>c</sub>値を有する厚膜のテープ状酸化物超電導体及びその製造方法を提供することをその目的とする。

【0012】この酸化物超電導体の厚膜化は、1層又は

多層構造の仮焼塗布膜の結晶化熱処理により達成することができる。

【0013】

【課題を解決するための手段】以上の目的を達成するために、本願請求項1に係る発明、即ち、厚膜テープ状酸化物超電導体は、基板上に酸化物超電導体を構成する各金属元素を所定のモル比で含む金属有機酸塩の混合溶液を塗布し、仮焼熱処理を施した酸化物超電導前駆体に結晶化熱処理を施した酸化物超電導体において、結晶化熱処理後の酸化物超電導体の厚さが0.5μm以上で、7Kにおける臨界電流密度が0.7MA/cm<sup>2</sup>を有するようにしたものである。

【0014】上記の酸化物超電導前駆体は、その膜中に存在する結晶化した酸化物及びガラス物の粒径が0.3μm以下であるように制御することが結晶成長の点から好ましい。

【0015】また、上記の酸化物超電導前駆体を、基板上に複数層形成することにより厚膜化をより容易に達成することができる。

20 【0016】上記の仮焼熱処理は、少なくとも最外層の酸化物超電導前駆体を除く仮焼熱処理温度が400℃未満で行うことが好ましく、特に、仮焼熱処理温度が250～350℃の範囲であることが好ましい。

【0017】さらに、結晶化熱処理は、水蒸気分圧が4.0vol%以下の雰囲気中で行うことが好ましく、特に、水蒸気分圧が0.5～3.2vol%の範囲(更に好ましくは、水蒸気分圧が1.0～3.2vol%の範囲)にあることが好ましい。この場合、少なくとも最外層の酸化物超電導前駆体の結晶化到達前の結晶化熱処理雰囲気中の水蒸気分圧を0.5～3.2vol%の範囲(更に好ましくは、水蒸気分圧が1.0～3.2vol%の範囲)で行い、また、最外層の酸化物超電導前駆体の結晶化到達後の結晶化熱処理を、結晶化到達前の水蒸気分圧以下で行うことによってより優れた結果が得られる。

【0018】以上の結晶化熱処理は、水蒸気、酸化物超電導体と反応しないガス及び酸素からなる混合ガスを導入した雰囲気中で行われる。

30 【0019】酸化物超電導体は、金属有機酸塩の混合溶液を出発原料として形成されるが、この金属有機酸塩は、トリフルオロ酢酸塩、オクタフル酢酸塩、ナフタン酢酸塩又は酢酸塩のいずれか一種以上からなることが好ましく、特に、少なくともトリフルオロ酢酸塩を含むことが好ましい。

【0020】以上述べた酸化物超電導体は、本願請求項14に係る発明、即ち、RE<sub>1-x</sub>Ba<sub>2-x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>からなる酸化物超電導体を構成する各金属元素を所定のモル比で含む金属有機酸塩の混合溶液を基板上に塗布した後、仮焼熱処理を施すことにより酸化物超電導前駆体を形成し、次いで結晶化熱処理を施すことにより酸化物超

電導前駆体を結晶化させて酸化物超電導体を製造する方法において、基板上に酸化物超電導前駆体を複数層形成するとともに、仮焼熱処理のうち少なくとも最外層の酸化物超電導前駆体を除く仮焼熱処理温度を400℃未満で行い、かつ結晶化熱処理雰囲気中の導入ガスの水蒸気分圧を4.0vol%以下にして行うことにより製造することができる。

【0021】この場合、仮焼熱処理温度が250～350℃の範囲で、かつ結晶化熱処理雰囲気中の導入ガスの水蒸気分圧が0.5～3.2vol%の範囲であることが好ましく、特に、水蒸気分圧が1.0～3.2vol%の範囲であることが好ましい。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明において使用される基板としては、単結晶基板又は多結晶基板のいずれも用いることができる。

【0023】単結晶基板としてはLaAlO<sub>3</sub> (100)単結晶基板 (以下、LAO単結晶基板という。)等を用いることができ、一方、多結晶基板としては配向性Ni基板やIBAD法 (Ion Beam Assisted Deposition) を用いた複合基板等を用いることができる。

【0024】配向性Ni基板は、冷間加工したNi基板を真空中で熱処理を施して高配向させたもので、米国オークリッジ国立研究所で開発され、RABiTS (商標: rolling-annealed biaxially textured-substrate) と称されている。この配向性Ni基板の上に、高温の不活性ガス雰囲気中でエレクトロンビーム蒸発によりセリウムを堆積させ、この堆積中に水蒸気を存在させることにより、CeO<sub>2</sub> のエピタキシャル層の薄膜を設け、さらにその上にスパッタリング法により高温減圧下でYSZ (イットリウム安定化ジルコニア) の厚膜を形成したものを基板として用いることができる。このCeO<sub>2</sub> 層及びYSZ層はバッファ層としての機能を有し、超電導層との反応を抑制して超電導特性の低下を防止し、超電導層との整合性を維持するために配置されている。さらに、上記のYSZ層の上にY<sub>1-x</sub>Ba<sub>x-2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 超電導体 (以下、YBCOという。) との結晶学的な整合性により優れたCeO<sub>2</sub> の薄膜を設けたものも基板として用いることができる。

【0025】さらに、IBAD法を用いた複合基板 (以下、IBAD複合基板という。) は、非磁性で高強度のテープ状Ni系基板上 (ハステロイ等) に、このNi系基板に対して斜め方向からイオンを照射しながら、ターゲットから発生した粒子を堆積させて形成した高配向性を有し超電導体を構成する元素との反応を抑制する中間層 (CeO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、YSZ等) を設けたもので、上記の中間層を2層構造としたもの (YSZ又はZr<sub>2</sub>R<sub>x2</sub>O<sub>7</sub> / CeO<sub>2</sub> 又はY<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等: RはY、Nd、Sm、Gd、Er、Yb、Ho、Tm、Dy、Ce、La又はRを示す。) もよく適合する (特開平4-329867号、特開平4

-331795号、特開2000-333843号)。

【0026】本発明においては、例えば、基板上に酸化物超電導前駆体を複数層形成するとともに、仮焼熱処理のうち少なくとも最外層の酸化物超電導前駆体を除く仮焼熱処理温度を400℃未満で行うことにより、厚膜の形成を可能とするものであるが、これは、例えば、3層構造の仮焼膜を結晶化させて酸化物超電導体を形成する場合、1及び2層目の仮焼熱処理温度を400℃未満、好ましくは250～350℃の温度範囲で行うことを意味しており、3層目の仮焼熱処理温度は400℃未満でも400℃を越えても問題はない。

【0027】また、本発明においては、例えば、結晶化熱処理雰囲気中の導入ガスの水蒸気分圧を4.0vol%以下にして行うものであるが、この場合には前駆体の複数層形成に加えて高粘度の溶液を用いて1層の仮焼膜の結晶化によっても厚膜化が可能になる。

【0028】本発明においては、例えば、基板上に酸化物超電導前駆体を複数層形成するとともに、結晶化熱処理中の少なくとも最外層の酸化物超電導前駆体の結晶化到達前の結晶化熱処理雰囲気中の導入ガスの水蒸気分圧を4.0vol%以下にして行うものであるが、これは、例えば、3層構造の仮焼膜を結晶化させて酸化物超電導体を形成する場合、3層目の結晶化が開始されるまでの1及び2層目の結晶化熱処理中の導入ガスの水蒸気分圧を4.0vol%以下、好ましくは0.5～3.2vol%の範囲 (更に好ましくは、1.0～3.2vol%の範囲) で、行うことを意味しており、結晶化熱処理雰囲気中の導入ガスは、水蒸気、酸化物超電導体と反応しないガス及び酸素からなる混合ガスが用いられ、結晶化熱処理雰囲気中の導入ガスの水蒸気分圧は、以上の条件が満足されれば、一定の勾配下又は段階的に上昇させることもできる。

【0029】また、最外層の酸化物超電導前駆体の結晶化到達後の結晶化熱処理は、結晶化到達前の水蒸気分圧以下で行われることが好ましく、特に、結晶化終了後は水蒸気と超電導体との反応による特性の劣化を抑制するために乾燥ガスを導入することが好ましい。

【0030】

【実施例】実施例1

基板として、長さ10mm、幅10mm、厚さ0.5mmのLAO単結晶基板を用いた。

【0031】この基板上に各金属TFA塩をY:Ba:Cuのモル比が1:2:3となるようにメタノールに溶解し、溶液濃度をY換算で0.25mol/lリットルに調整して原料溶液を作成した。

【0032】この原料溶液を基板上にピンコート法により塗布して塗布膜を形成した。このようにして得られた基板上の塗布膜に対して、水蒸気を含んだ酸素雰囲気下で低昇温速度で300℃まで加熱した後炉冷し、次いで再度上記と同様の方法により原料溶液をさらに塗布し

て塗布膜を形成した後、水蒸気を含んだ酸素雰囲気下で低昇温速度で400℃まで加熱し、次いで炉冷してY-Ba-Cu前駆体を得た。

【0033】この仮焼熱処理に続く結晶化熱処理においては、上記の前駆体膜を水蒸気を含んだ $1.0 \times 10^{-3}$  atmの低酸素雰囲気下で25℃/minの昇温速度で加熱し、基板温度を750℃に維持して結晶化熱処理後、次いで炉内雰囲気乾燥ガスに切替えて10分間保持した後、炉冷した。

【0034】以上の場合において、水蒸気は導入ガスを30℃の脱イオン水の入ったフラスコ中をバブリングさせることにより炉内に導入した。また、1回の塗布で得られる超電導体の膜厚は約0.2μmである。

\*

	実施例 1	比較例 1	
基板	LAO単結晶基板		
塗布回数(回)	2	1	2
膜厚(μm)	0.4	0.2	0.4
仮焼温度(1回目:℃)	300	400	400
仮焼温度(2回目:℃)	400	—	400
c 軸配向率(%)	80	95	50
a 軸配向率(%)	20	5	50
Tc(K)	92	92	86

#### 【0039】比較例1

実施例1と同様の方法によりLAO単結晶基板を用いて、原料溶液を基板上に塗布して塗布膜を形成した。このようにして得られた基板上の塗布膜に対して、水蒸気を含んだ酸素雰囲気下で低昇温速度で400℃まで加熱し、炉冷してY-Ba-Cu前駆体を得た(塗布回数1)。さらに、別途再度この仮焼膜上に上記と同様の方法により原料溶液を塗布して塗布膜を形成した後、水蒸気を含んだ酸素雰囲気下で低昇温速度で400℃まで加熱した後炉冷してY-Ba-Cu前駆体を得た(塗布回数2)。これらの2種類のY-Ba-Cu前駆体に対して以後実施例1と同様の方法により、超電導体をLAO単結晶基板上に形成した。

【0040】この超電導膜はX線回折の結果、いずれもYBCOが主成分であることが確認された。

【0041】この超電導膜について、実施例1と同様にしてTc、c軸及びa軸配向率を測定した。結果を表1に同時に示した。

10 を表1に示す。

【0038】

【表1】

#### \* 【0042】実施例2

基板としてハステロイ/YSZ/CeO<sub>2</sub> からなるIBAD複合基板を用いた。この複合基板は、約10nmの平均結晶粒を有し、長さ10mm、幅10mm、厚さ0.1mmのハステロイテープ上に、IBAD法を用いて室温下でYSZの第1中間層を1μmの厚さに成膜し、この上にスパッタリング法を用いてCeO<sub>2</sub>の第2中間層を厚さ0.5μmに形成して作成した。

【0043】この複合基板を用いた以外は実施例1と同様の方法により、超電導体を複合基板上に形成した。この超電導膜はX線回折の結果、YBCOが主成分であることが確認された。

【0044】この超電導膜について、実施例1と同様にしてTc、c軸及びa軸配向率を測定した。結果を表2に示す。

【0045】

【表2】

	実施例 2	比較例 2	
基板	I B A D 複合基板		
導電回数 (回)	2	1	2
膜厚 (μm)	0.4	0.2	0.4
仮焼温度 (1 回目:℃)	300	400	400
仮焼温度 (2 回目:℃)	400	—	400
c 軸配向率 (%)	74	90	40
a 軸配向率 (%)	26	10	60
Tc (K)	92	92	84

## 【0046】比較例2

基板として、実施例2の Hastelloy/YSZ/CeO<sub>2</sub> からなる I B A D 複合基板を用いた以外は比較例1と同様の方法により、2種類の超電導体を I B A D 複合基板上に形成した。この超電導膜はX線回折の結果、Y B C O が主成分であることが確認された。

【0047】この超電導膜について、実施例1と同様にして Tc、c 軸及び a 軸配向率を測定した。結果を表2に示した。

【0048】以上の実施例1及び2並びに比較例1及び2の結果から明らかなように、仮焼膜を2層に形成した場合、1層目の仮焼熱処理を300 $^{\circ}\text{C}$ で行った場合を400 $^{\circ}\text{C}$ で行った場合と比較すると、いずれの基板を用いた場合でも、Tcが向上するとともに、c 軸配向率が著しく向上していることが認められる。これらの値は仮焼膜を1層に形成した場合と比較して、c 軸配向率は低下するものの、Tcは同等のレベルにあることを示している。

【0049】仮焼膜を1層又は2層に形成し、仮焼熱処理を400 $^{\circ}\text{C}$ で行った場合には、2層の仮焼膜は1層の仮焼膜に対して Tc は92 K から84 $\sim$ 86 K へと低下するとともに c 軸配向率も著しく低下する。

【0050】この原因は、結晶化熱処理時の1層目と2層目の界面の不純物層の生成により、基板からのエピタキシャル成長を妨げることに由来するものと考えられる。この不純物層の生成の要因としては、仮焼熱処理温度が高い場合にアモルファス前駆体膜中の結晶化が進行し、結\*

\* 結晶化熱処理時に1層目と2層目の仮焼膜とその結晶相が優先的に反応し不純物が生成し易くなるものと考えられる。

【0051】また、以上の実施例1及び2の結果から、1層目の仮焼熱処理を低くして仮焼膜を2層に形成した場合には、基板として単結晶を用いた場合と I B A D 複合基板を用いた場合との間で Tc 及び c 軸配向率に差は殆ど認められない。さらに比較例1及び2の結果から、20 仮焼膜を1層に形成した場合の Tc 及び c 軸配向率の基板による差も殆ど認められない。

## 【0052】実施例3

結晶化熱処理雰囲気中の導入ガスの水蒸気分圧 (1.05 v o 1%) と結晶化熱処理時間を変えた他は、実施例1と同様の方法により300 $^{\circ}\text{C}$ で仮焼し、さらに400 $^{\circ}\text{C}$ で仮焼して L A O 単結晶基板上に仮焼膜を1層又は2層に形成し、次いで結晶化熱処理を施して超電導膜を形成した。また、300 $^{\circ}\text{C}$ で4層まで仮焼し5層目を400 $^{\circ}\text{C}$ で仮焼した例も同時に示した。この超電導膜はX線回折の結果、Y B C O が主成分であることが確認された。

【0053】この超電導膜の Jc 値及び Ic 値 (電圧基準1  $\mu\text{V}/\text{cm}$ ) を、直流4端子法により測定した。また線回折 (ロッキングカーブ) により、Y B C O (005) 面に対応するピークの積分強度及び半値幅を求めた。結果を表3に示す。

## 【0054】

## 【表3】

基板	実施例 3			比較例 3		
	L A O 単結晶基板					
水蒸気分圧 (vol%)	1.05	1.05	1.05	4.2	4.2	4.2
熱処理時間 (min)	60	180	300	60	60	120
歩布回数 (回)	1	2	5	1	2	5
膜厚 (μm)	0.2	0.4	1.0	0.2	0.4	1.0
Jc (MA/cm <sup>2</sup> )	4	3	2	3.7	1.3	0.4
Ic (A)	80	120	200	74	52	40
ピーク積分強度	11448	18258	32628	9714	11574	15238
半値幅 (deg.)	0.33	0.57	0.62	0.38	0.71	0.95
(Jc : 77K)						

(Jc = 77 K)

## 【0055】比較例3

結晶化熱処理雰囲気中の導入ガスの水蒸気分圧 (4.2 v o 1%) と熱処理時間を変えた他は、実施例1と同様※50

※の方法により300 $^{\circ}\text{C}$ で仮焼し、さらに400 $^{\circ}\text{C}$ で仮焼して L A O 単結晶基板上に仮焼膜を1層、2層又は5層に形成し、次いで結晶化熱処理を施して超電導膜を形成

した。この超電導膜はX線回折の結果、YBCOが主成分であることが確認された。

【0056】この超電導膜のJc値、Ic値、ピーク積分強度及び半値幅を実施例3と同様にして測定した。結果を表3に示した。

【0057】以上の実施例3及び比較例3の結果から明らかなように、仮焼膜を1層に形成し、水蒸気分圧を1.05vol%又は4.2vol%に変化させた場合には、Jc値及びIc値は多少変化するもののその差は小さい。

【0058】また、仮焼膜を2層に形成し、水蒸気分圧を1.05vol%と低下させて結晶化熱処理を施した場合には、仮焼膜を1層に形成した場合と比較して、Jc値は多少低下するもののIc値は1.5倍程度増加する。

【0059】これに対して、仮焼膜を2層に形成し、水蒸気分圧を4.2vol%で結晶化熱処理を施した場合には、仮焼膜を1層に形成した場合と比較して、Jc値は著しく低下する上、Ic値も低下する結果を示しており、この場合のロッキングカーブからYBCOのc軸配※20

	実施例4	比較例4
基板	LAO単結晶基板	
水蒸気分圧(vol%)	1.05	4.2
熱処理時間(min)	180	60
塗布回数(回)	1	1
膜厚(μm)	0.6	0.5
Jc(MA/cm <sup>2</sup> )	2.4	0.6
Ic(A)	120	30
ピーク積分強度	20134	9876
半値幅(deg.)	0.6	0.82

(c: 77K)

【0064】比較例4

溶液濃度を0.63mol/リットルに調整した高濃度の原料溶液により1回の塗布で厚膜を形成し、結晶化熱処理雰囲気中の導入ガスの水蒸気分圧(4.2vol%)と熱処理時間を変えた他は、実施例1と同様の方法により400℃で仮焼してLAO単結晶基板上に仮焼膜を1層形成し、次いで結晶化熱処理を施して超電導膜を形成した。この超電導膜はX線回折の結果、YBCOが主成分であることが確認された。

【0065】この超電導膜のJc値、Ic値、ピーク積分強度及び半値幅を実施例3と同様にして測定した。結果を表4に示した。

【0066】以上の実施例4及び比較例4の結果から明らかなように、原料溶液の濃度を大きくして厚膜(0.5μm)の仮焼膜を1層に形成し、水蒸気分圧を1.05vol%と低下させて結晶化熱処理を施した場合には、仮焼膜を0.2μmの厚さの1層に形成した場合と比較して(実施例3参照)、Jc値は約60%程度に低下するもののIc値は1.5倍程度増加する。

【0067】これに対して、原料溶液の濃度を大きくし※50

\* 向率の低下が確認された。

【0060】以上の結果は、結晶化熱処理時の水蒸気分圧が増加するとYBCO膜の結晶の成長速度が大きくなるため、結晶性及びc軸配向率が低下することによるものと考えられる。

【0061】実施例4

溶液濃度を0.63mol/リットルに調整した高濃度の原料溶液により1回の塗布で厚膜を形成し、結晶化熱処理雰囲気中の導入ガスの水蒸気分圧(1.05vol%)と熱処理時間を変えた他は、実施例1と同様の方法により400℃で仮焼してLAO単結晶基板上に厚膜の仮焼膜を1層形成し、次いで結晶化熱処理を施して超電導膜を形成した。この超電導膜はX線回折の結果、YBCOが主成分であることが確認された。

【0062】この超電導膜のJc値、Ic値、ピーク積分強度及び半値幅を実施例3と同様にして測定した。結果を表4に示す。

【0063】

【表4】

※ 厚膜(0.5μm)の仮焼膜を1層に形成し、水蒸気分圧を4.2vol%で結晶化熱処理を施した場合には、仮焼膜を0.2μmの厚さの1層に形成した場合と比較して(比較例3参照)、Jc値及びIc値も大きく低下する結果を示しており、この場合のロッキングカーブからYBCOのc軸配向率の低下が確認された。

【0068】この理由も結晶化熱処理時の水蒸気分圧が増加すると、YBCO膜の結晶の成長速度が大きくなり、結晶性及びc軸配向率が低下するためと考えられる。

【0069】実施例5

実施例3のLAO単結晶基板に代えて実施例2の Hastelloy/YSZ/CoO<sub>2</sub> からなるIBAD複合基板を用いた他は実施例3と同様の方法により、この複合基板上に仮焼膜を1層又は2層に形成し、次いで結晶化熱処理を施して超電導膜を形成した。この超電導膜はX線回折の結果、YBCOが主成分であることが確認された。

【0070】この超電導膜のJc値、Ic値、ピーク積分強度及び半値幅を実施例3と同様にして測定した。結果を表5に示す。

【0071】

\* \* 【表5】

	実施例5		比較例5	
基板	I B A D 複合基板			
水蒸気分圧(vol%)	1. 05	1. 05	4. 2	4. 2
熱処理時間 (min)	60	180	60	60
塗布回数 (回)	1	2	1	2
膜厚 (μm)	0. 2	0. 4	0. 2	0. 4
J <sub>c</sub> (MA/cm <sup>2</sup> )	3	2. 3	2. 4	0. 7
I <sub>c</sub> (A)	60	90	48	28
ピーク積分強度	8586	13693	6301	7507
半値幅 (deg.)	0. 33	0. 60	0. 45	1. 10

(J c : 77 K)

【0072】比較例5

実施例3のLAO単結晶基板に代えて実施例2のハステロイ/YSZ/CeO<sub>2</sub> からなるI B A D 複合基板を用いた他は比較例3と同様の方法により、この複合基板上に仮焼膜を1層又は2層に形成し、次いで結晶化熱処理を施して超電導膜を形成した。この超電導膜はX線回折の結果、YBCOが主成分であることが確認された。

【0073】この超電導膜のJ c 値、I c 値、ピーク積分強度及び半値幅を実施例3と同様にして測定した。結果を表5に示した。

【0074】実施例6

※実施例3のLAO単結晶基板に代えて実施例2のハステロイ/YSZ/CeO<sub>2</sub> からなるI B A D 複合基板を用いた他は実施例4と同様の方法により、高濃度の原料溶液を用いて1回の塗布で厚膜を形成し、結晶化熱処理を施して超電導膜を形成した。この超電導膜はX線回折の結果、YBCOが主成分であることが確認された。

【0075】この超電導膜のJ c 値、I c 値、ピーク積分強度及び半値幅を実施例3と同様にして測定した。結果を表6に示す。

【0076】

\* \* 【表6】

	実施例6	比較例6
基板	I B A D 複合基板	
水蒸気分圧 (vol%)	1. 05	4. 2
熱処理時間 (min)	180	60
塗布回数 (回)	1	1
膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	0. 5	0. 5
J c ( $\text{MA}/\text{cm}^2$ )	1. 8	0. 5
I c (A)	90	25
ピーク積分強度	15432	6937
半値幅 (deg.)	0. 65	1. 3

(J c : 77 K)

【0077】比較例6

実施例3のLAO単結晶基板に代えて実施例2のハステロイ/YSZ/CeO<sub>2</sub> からなるI B A D 複合基板を用いた他は比較例4と同様の方法により、高濃度の原料溶液を用いて1回の塗布で厚膜を形成し、結晶化熱処理を施して超電導膜を形成した。この超電導膜はX線回折の結果、YBCOが主成分であることが確認された。

【0078】この超電導膜のJ c 値、I c 値、ピーク積分強度及び半値幅を実施例3と同様にして測定した。結果を表6に示した。

【0079】以上の複合基板を用いた実施例5及び6並びに比較例5及び6の結果は、それぞれLAO単結晶基板を用いた実施例3及び4並びに比較例3及び4と比較して、J c 値及びI c 値は低下するものの同様の傾向を★

★示す結果が得られた。

【0080】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、基板上に形成した酸化物超電導前駆体の熱処理時の仮焼熱処理温度及び/又は結晶化熱処理雰囲気中の導入ガスの水蒸気分圧を制御することにより、高配向性かつ高J c 値を有する厚膜のテープ状酸化物超電導体が得られる。また、この酸化物超電導体の厚膜化は1層又は多層構造の仮焼塗布膜の結晶化熱処理により達成することができる。とともに、非真空プロセスであるMOD法により超電導層を形成するため、長尺線材に渡し、その製造コストを著しく低減させることができ、超電導マグネットや超電導ケーブルへの応用に適する。

## フロントページの続き

(71)出願人 000173784  
財団法人鉄道総合技術研究所  
東京都国分寺市光明2丁目8番地38

(72)発明者 本庄 哲史  
東京都江東区東雲1-10-13 財団法人国  
際超電導産業技術研究センター 超電導工  
学研究所内

(72)発明者 富士 広  
東京都江東区東雲1-10-13 財団法人国  
際超電導産業技術研究センター 超電導工  
学研究所内

(72)発明者 中村 雄一  
東京都江東区東雲1-10-13 財団法人国  
際超電導産業技術研究センター 超電導工  
学研究所内

(72)発明者 和泉 輝郎  
東京都江東区東雲1-10-13 財団法人国  
際超電導産業技術研究センター 超電導工  
学研究所内

(72)発明者 塩原 融  
東京都江東区東雲1-10-13 財団法人国  
際超電導産業技術研究センター 超電導工  
学研究所内

Fターム(参考) 4G047 JA03 JA04 JB03 JC02 KB05  
KB14 KD02 LA10 LB01  
4M113 AD35 AD36 AD40 AD68 BA01  
BA04 BA23 BA29 CA34  
5G321 AA01 AA04 BA01 BA03 CA22  
CA24 DB02 DB41 DB46 DB47